

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-257414
(43)Date of publication of application : 10.11.1987

(51)Int.Cl. D01F 6/04
B29C 55/00
B29C 55/30

(21)Application number : 61-099358 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD
(22)Date of filing : 01.05.1986 (72)Inventor : YAGI KAZUO
NAGANUMA KIYOHIO

(54) HIGHLY ORIENTATED MOLDED ARTICLE OF ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT
POLYETHYLENE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain drawn molded article of polyethylene having high modulus of elasticity and high tensile strength, by extruding a concentrated solution of ultra-high-molecular-weight polyethylene from a nozzle, crystallizing the polyethylene and then drawing.

CONSTITUTION: A highly concentrated solution of ultra-high-molecular-weight polyethylene consisting of 15W80pts.wt. ultra-high-molecular-weight polyethylene having at least 5dl/g intrinsic viscosity at 135° C and 85W20pts.wt. solvent (decalin, etc.) for the polyethylene is extruded from a nozzle. The extruded material is taken up at ≥ 3 times draft ratio. The extruded material is cooled (0W80° C) during or after the taking up and the polyethylene is crystallized. The prepared predrawn orientated material is drawn at ≥ 3 times. Preferably the predrawn orientated material before the drawing is immersed in hexane, etc., to extract a solvent (decalin, etc.).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-257414

⑤ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月10日

D 01 F 6/04
B 29 C 55/00
55/30A-6791-4L
7446-4F
7446-4F

審査請求 未請求 発明の数 3 (全16頁)

⑭ 発明の名称 超高分子量ポリエチレンの高配向成形物およびその製造法

⑯ 特 願 昭61-99358

⑰ 出 願 昭61(1986)5月1日

⑱ 発 明 者 八 木 和 雄 大竹市御園1丁目2番6号
 ⑱ 発 明 者 長 沼 清 浩 大竹市御園1丁目2番1号
 ⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

超高分子量ポリエチレンの高配向成形物お
よびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. (1) デカリン中135℃における極限粘度
が少なくとも5 dl/g である超高分子量ポ
リエチレン15~80重量部及び上記超高
分子量ポリエチレンを溶解しうる溶剤85
~20重量部とからなる超高分子量ポリエ
チレンの高濃厚成形用溶液を、この成形用
溶液が溶液状態を維持する温度で成形ダイ
のノズルより押出し、
 (2) 押出された押出物を少なくとも3倍のド
ラフト比で引取りそして該引取り中にある
いは該引取り後に、該押出物中の超高分子
量ポリエチレンを結晶化させて予備延伸配
向物を形成し、そして
 (3) 該予備延伸配向物を少なくとも3倍の延
伸比で延伸する、

ことを特徴とする超高分子量ポリエチレンの延伸
成形物の製造方法。

2. 超高分子量ポリエチレンの極限粘度が7~
30 dl/g である特許請求の範囲第1項に記載
の方法。

3. 超高分子量ポリエチレン15~75重量部
と上記溶剤85~25重量部から comprise さ
れる濃厚紡糸溶液を用いる特許請求の範囲第1項
に記載の方法。

4. 上記溶剤が超高分子量ポリエチレンの融点
よりも高い沸点を有し且つ40℃よりも低い融点
を有する特許請求の範囲第1項の方法。
に記載

5. 溶液状態を維持する上記温度が140~
250℃の範囲の温度である特許請求の範囲第1
項に記載の方法。

6. ドラフト比が少なくとも6倍である特許請求
の範囲第1項に記載の方法。

7. 結晶化を引取り中に行なう特許請求の範囲
第1項に記載の方法。

8. 延伸比が5~20倍である特許請求の範囲

第1項に記載の方法。

9. (1) デカリン中135℃における極限粘度が少くとも5 dl/gである超高分子量ポリエチレン15～80重量部及び上記超高分子量ポリエチレンを溶解しうる溶剤85～20重量部とからcompriseされる超高分子量ポリエチレンの高濃度成形用溶液を、この成形用溶液^(が溶液)状態を維持する温度で成形ダイのノズルより押出し、そして、
- (2) 押出された押出物を少くとも3倍のドラフト比で引取り、そして該引取り中にあるいは該引取り後に、該押出物中の超高分子量ポリエチレンを結晶化させて予備延伸配向物を形成する、

ことを特徴とする超高分子量ポリエチレンの予備延伸配向物の製造方法。

10. (A) デカリン中135℃における極限粘度が少くとも5 dl/gである超高分子量ポリエチレンからなり、

(B) X線回折により求めた配向度が少

くとも0.8であり、そして

物およびその製造法に関する。さらに詳しくは超高分子量ポリエチレンの高濃度紡糸溶液を調製し、該溶液をノズルから押出してドラフトをかけながら押出物を引取りそして該押出物中の超高分子量ポリエチレンを結晶化させる工程を包含する溶液成形法による超高分子量ポリエチレンの高配向物の製造法およびそのようにして製造される高配向成形物に関する。

〔従来の技術〕

超高分子量ポリエチレンは汎用のポリエチレンに比べ耐衝撃性、耐摩耗性、耐薬品性、引張強度等に優れており、エンジニアリングプラスチックとしてその用途が拡がりつつある。しかしながら汎用のポリエチレンに比較して熔融粘度が極めて高く流動性が悪いため、押出成形や射出成形によつて成形することは非常に難しい。その殆どは圧縮成形によつて成形されており、一部ロッド等が極めて低速で押出成形されているのが現状である。

一方、特公昭37-9765号公報には、高密度ポリエチレンのモノフィラメントを高倍率で延

伸する方法として、ポリエチレンの融点より高い

(C) 配向度が約0.97のその延伸物が80℃の雰囲気温度において荷重負荷時から1000秒後において2%以下の伸びしか示さないフリーブ特性を示す、ここで該負荷荷重は、23℃における100%/minの延伸速度での破断荷重の20%に相当する荷重である、

ことを特徴とする超高分子量ポリエチレンの予備延伸配向成形物。

11. 示差熱分析法により求めた融点が40°～120℃であるパラフィンワックスを実質的に含有しない特許請求の範囲第3項に記載の予備延伸配向物。

12. 電子顕微鏡写真において、ラメラ状の多孔性構造を実質的に観察できない特許請求の範囲第3項に記載の予備延伸配向成形物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は超高分子量ポリエチレンの高配向成形

伸する方法として、ポリエチレンの融点より高い高沸点の添加剤をポリエチレンの重量に対し20～150%の範囲内で共存せしめ、得られた高濃度分散体から第1次繊維状物を形成させ、次いでこの紡糸系中にその5～25%相当量の添加剤を残存せしめたまま元の長さの3～15倍に熱延伸する方法が提案されている。しかしながら、同公報には、高密度ポリエチレンとしてMFRが0.7～5.0 g/10 minの汎用の高密度ポリエチレンが開示されているにすぎない。延伸倍率は3.4～11.6倍であり、得られた延伸系の引張強度は3.5～13.6 g/dcである。

又、該公報には紡糸時のドラフトの効果についても記載されているが、ドラフト即ち紡糸速度が増すにつれて最高延伸率が低下し、それに伴つて引張強度も低下するという結果が示されている。このことから、MFRが0.7～5.0 g/10 min程度の重合度のポリエチレンではドラフトの増加は引張強度に寄与しないということが分かる。

他方、米国特許第4,422,993号および第4,

430,383号明細書には、汎用のポリエチレンに比べて分子量が大きい分子量が400,000以上の線状ポリエチレンの溶液を紡糸して、モジュラスが少なくとも20GPaになるような温度で延伸する方法が提案されている。

この方法によれば、汎用の高密度ポリエチレン延伸糸に比べて更に高強度・高弾性率のモノフィラメントを製造することができる。同特許には、高分子量ポリエチレン溶液の濃度は1~50重量%に及ぶと記載されている。しかしながら、同特許に開示された実際の例では最大濃度のものでも8重量%であり、それ以上の濃度の溶液は開示されていない。実際、このような超高分子量のポリエチレンの均一な高濃度溶液を調製するのは非常に困難であり、重合体と溶媒を一緒にして単に加熱するような通常の方法では調製できず、特別な方法を採用する必要がある(特開昭59-232123号公報参照)。

また、上記の如く、比較的低濃度溶液から得られる未延伸物(乾燥ゲル繊維)はラメラ状の多孔

上記の如く、超高分子量ポリエチレンの低濃度溶液を用いる紡糸法では、溶液中におけるポリエチレン分子鎖間の絡み点が少ないため、口金から押出された細線にドラフトをかけてもドラフトによる抗張力を十分に分子に伝達することが出来ず、分子配向による密度の向上が達成できず、ドラフト自体が繊維の高強度化に寄与することができないことが分かった。

又、いずれにしても低濃度であるので、たとえドラフトによる高速巻き上げをしたとしても超高分子量ポリエチレンの繊維製造法としては溶媒回収量が多く収率も低い。

特開昭58-5228号公報には、前記2件の米国特許に開示された方法の改良方法に相当する方法が提案されている。その方法は、ポリエチレン等を第1の非揮発性溶剤中に溶解させ紡糸した後、第1溶剤を第2の揮発性溶剤で抽出・置換し、その置換の前又は後に延伸し、そして第2溶剤を乾燥し除去する方法が提案されている。しかしながら、同公報には、第1溶剤における重合物の濃

質構造である(Kalb及びPennings, Polymer Bulletin, vol. 1, 878-80 (1979), Polymer, 2584-90 (1980)ならびに Smookら Polymer Bulletin, vol. 2, 775-83 (1980)参照)とされている。

特公昭44-26409号には、線状または枝分れ状であるが架橋していない重合物を非重合性化合物に2~33重量%の濃度に溶かし、該溶液を紡糸口金から加熱されていない空気中に下向きに押出してこの加熱されていない空気によつて該溶液を冷却してその温度を低下させ、それによつて該溶液から該重合物を分離させ、溶液を蒸発させることなく繊維を作り巻き上げる方法が提案されている。同公報の実施例21には、ポリエチレンAC-X(米国アライド社の製品、分子量は100万と300万の間と云われている)の3%ナフタレン溶液を調製し、紡糸する方法が開示されている。しかしながら、この場合にも、上記2件の米国特許の場合と同様に、超高分子量ポリエチレンの高濃度溶液を用いた例は全く開示されていない。

度は2~15重量%、好ましくは4~10重量%と記載されており、上記方法と同様にこの方法も比較的低濃度の紡糸溶液を使用するものと云える。

しかも該公報には第1溶剤溶液を押出す際にはドラフトをかけることは最終繊維の緒性質に非常に有害であると思われるので、2:1未満になることが好ましく、極力ドラフトすることは避けるようにと記載されている。

そしてかかる方法で得られる多孔性の極めて少ないゲル繊維(キセロゲル)が満たすべく構造上の条件として、広角X線回折にて測定した結晶配向関数が0.2未満、好ましくは0.1未満の未配向未延伸繊維であること、広角X線回折にて測定した結晶化指数が80%未満、好ましくは75%未満であること、そして繊維の径を横切る球晶の大きさの部分偏角が0.25未満であることが同公報に開示されている。

前述した上記いずれの方法も超高分子量ポリエチレンの溶液紡糸について、上記のとおり、比較的低濃度の紡糸溶液を提案しているだけであるが、

その理由を考えるのに、上記米国特許第4422993号の発明者であるポールスミスらがその対応、特開昭56-15408号公報の審査の段階で提出した意見書において高い強度の延伸糸を得るには、一般に重合体濃度が25重量%未満、好ましくは10重量%未満の溶剤を含むゲル状フィラメントを、実質的に溶剤を蒸発させずに紡糸溶液を冷却するという特殊な条件で紡糸しなければならないと云つた趣旨のことを述べているのも一つの参考になる。換言すれば、ポールスミスらは溶剤の発散蒸発による紡糸溶液の高濃度化を防げた低濃度条件下での結晶化が繊維の高強度化の必須条件であると述べているのである。

三橋らによると(昭和59年度繊維高分子材料研究所研究発表資料107~113頁)15重量%濃度以下の溶液の結晶化で得られるゲルフィルムはX線小角散乱の観察結果によると約100Åの長周期構造をとっており、乾燥ゲルフィルムには電子顕微鏡で観察した結果、明らかにラメラ構造に基づく有孔性構造が確認されている。

超高分子量ポリエチレンの濃厚溶液を製造する方法が提案されている(特開昭59-232123号公報参照)。しかしながら、そのような方法で調製した高濃度の超高分子量ポリエチレン溶液を、前記米国特許第4422993号明細書に開示された方法で単に紡糸しても、結局、高強度・高弾性を有する延伸物は得られ難いことが分かった。

さらに、米国特許第4545950号明細書には、超高分子量ポリエチレンを示差熱分析法(DSC)により求めた融点が40°~120℃であるパラフィンワックスと180~280℃の温度で溶融混練し、紡糸ダイから2を超えないドラフト比のドラフト条件に押出し、得られた未延伸押出物を固化し、そして少くとも3倍の延伸比で延伸する方法が開示されている。

上記方法では、紡糸ダイから押出された押出物は延伸される前に固化されるため、該押出物中の超高分子量ポリエチレンのみならずパラフィンワックスもその際に固化することになる。

[発明が解決しようとする問題点]

又、15重量%濃度以上の溶液から得られた乾燥ゲルフィルムには、同様な観察方法で200Å程度の長周期構造と球晶状の緻密な構造が確認されている。

そしてポリエチレンの高濃度化とともに、ラメラ状構造は結晶ラメラ間に相互の分子鎖(タイ分子)が入りこんだ球晶へ移行すると結論している。従つて15重量%濃度以下の溶液からの結晶化で得られる絡み合った分子鎖(タイ分子)数の少ない乾燥ゲルフィルムが良い延伸性を示し、この反面高濃度溶液から結晶化で得られた乾燥ゲルフィルムはタイ分子数が多く延伸過程で応力が急激に上昇することにより、到達延伸倍率の低下と破壊を導き、この結果として性能が早く飽和すると述べている。

以上のように、従来は高濃度溶液から高弾性、高強度の繊維は得ることができないというのが定説であつた。

ところで、その後超高分子量ポリエチレンと溶剤とを特定の温度下で湿潤処理を行うことにより、

本発明の目的は、超高分子量ポリエチレンの濃厚溶液から高弾性率、高引張強度を有する超高分子量ポリエチレンの延伸成形物を製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、従来ドラフトの付与は望ましくないと云われていたにもかかわらず、超高分子量ポリエチレンの濃厚溶液をダイから押出し積極的にドラフトを付して引取る工程を含む超高分子量ポリエチレン延伸成形物の製造法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、高弾性率、高引張強度を有する超高分子量ポリエチレンの延伸成形物を与えるに好適な特に良好なクリープ特性を備えた予備延伸配向成形物(未延伸配向成形物)およびそれを製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。

[問題点を解決するための手段及び作用]

本発明によれば、本発明の上記目的及び利点は、

(1) デカリン中135℃における極限粘度が少

くとも5 dL/gである超高分子量ポリエチレン15~80重量部及び上記超高分子量ポリエチレンを溶解しうる溶剤85~20重量部とからなる超高分子量ポリエチレンの高濃度成形用溶液を、この成形用溶液が溶液状態を維持する温度で紡糸ダイのノズルより押出し、

- (2) 押出された押出物を少くとも3倍のドラフト比で引取り、そして該引取り中にあるいは該引取り後に該押出物を冷却し該押出物中の超高分子量ポリエチレンを結晶化させて予備延伸配向成形物を形成し、そして

- (3) 該予備延伸配向成形物を少くとも3倍の延伸比で延伸する、

ことを特徴とする超高分子量ポリエチレンの延伸成形物の製造法によつて、基本的に達成される。

本発明の方法に用いる超高分子量ポリエチレン(A)とは、デカリン溶媒135℃における極限粘度 $[\eta]$ が5 dL/g以上、好ましくは7ないし30 dL/gの範囲のものである。 $[\eta]$ が5 dL

ができ、後述する延伸工程あるいは洗滌工程において十分に除去され得る。そのため、溶剤の残存量を少なくできるから、引張強度あるいはクリープ特性の優れた延伸成形物を得ることができる。

かかる溶剤(B)としては、具体的には、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-テトラデカン、n-オクタデカンあるいは流動パラフィン、灯油等の脂肪族炭化水素系溶媒；キシレン、テトラリン、ブチルベンゼン、p-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ビシクロヘキシル、デカリン、メチルナフタリン、エチルナフタリン等の芳香族炭化水素系溶媒あるいはその水素化誘導体；1,1,2,2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1,2,3-トリクロロプロパン、ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ブロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル等の鉱油が適

／g未満のものは、延伸あるいは延伸前にドラフト比を大きくとつても引張強度に優れた延伸糸を与えない。又 $[\eta]$ の上限はとくに限定はされないが、30 dL/gを超えるものは高濃度下での溶融粘度が極めて高く、押出時にメルトフラクチャー等が発生し溶融紡糸性に劣る傾向にある。かかる超高分子量ポリエチレンとは、エチレンあるいはエチレンと少量(例えば10モル%以下)の他の α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等とを所謂チーグラー重合により、重合することにより得られるポリエチレンの中で、確かに分子量が高い範囲のものである。

本発明の方法に用いる溶剤(B)とは、前記超高分子量ポリエチレン(A)を溶解し得る溶剤であり、好ましくは前記ポリエチレン(A)の融点以上、更に好ましくは融点+20℃以上の沸点を有し且つ室温以下に融点を有する溶剤である。

使用する溶剤が室温以下の融点を持つ利点は、室温以下に冷却されても固化するのを避けること

げられる。

本発明の方法は先づ、第1の工程において、前記超高分子量ポリエチレン(A)15ないし80重量部と前記溶剤(B)20ないし85重量部とから調製した超高分子量ポリエチレンの高濃度溶液を、この成形用溶液が溶液状態を維持するに十分な温度で成形ダイのノズルより押出すことにより実施される。

溶剤(B)の量が20重量部未満では溶解が困難であると同時に溶液の溶融粘度が高く溶融押出しが著しく困難であり、また押出された未延伸物の肌荒れが激しく延伸切れを起し易い。一方、溶剤(B)の量が85重量部を超えると、分子量の絡み点が少なく成形ラインに十分な抗張力を維持することができず、この結果その後の延伸工程においてどのような延伸倍率を探つても高弾性率、高引張強度の延伸成形物を得ることはできない。また、そのように低濃度の溶液は粘度も低下し収糸性に劣りしかも多量の溶剤(B)の回収を必要とするので作業も繁雑となる。

本発明で用いられる高濃度成形用溶液は超高分子量ポリエチレン(A)を好ましくは15~75重量部、特に好ましくは15~70重量部で含有し、それに呼応して溶剤(B)を好ましくは85~25重量部、特に好ましくは85~30重量部で含有する。

上記高濃度の成形用溶液は、単に超高分子量ポリエチレン(A)と溶剤(B)とを混合して超高分子量ポリエチレン(A)の融点以上に加熱しても得られない。かかる高濃度で且つ均一な溶液は、前記特開昭59-232123号公報に記載されている如く超高分子量ポリエチレン(A)と溶剤(B)とを混合しながら加熱し、超高分子量ポリエチレン(A)と溶剤(B)の混合系の低温湿潤処理温度以上ないし超高分子量ポリエチレン(A)の融点未満の温度で、超高分子量ポリエチレン(A)を溶剤(B)で一旦湿潤させた後、更に加熱撹拌することにより得られる。かかる方法により得られた超高分子量ポリエチレンの濃厚な均一溶液は、同特開昭59-232123号公報に記載されている如く、

フラクチャーなどが起り、均一な予備延伸配向物を得ることができない。尚、250℃以上では超高分子量ポリエチレンの分子劣化を招く場合がある。

本発明の第2工程は、第1工程で成形ダイのノズルから押出された押出物を少くとも3倍のドラフト比で引取る工程である。

本発明におけるドラフトとは、ダイより押出された超高分子量ポリエチレンの濃厚溶液の溶液状態における延伸を意味する。換言すれば濃厚溶液の引き落しのことである。すなわち、濃厚溶液のダイ・オリフィス内での押出速度 v_0 と冷却固化した予備延伸配向物の巻き取り速度 v との比はドラフト比として次式で定義される。

$$\text{ドラフト比} = v / v_0$$

かかるドラフト比は濃厚溶液の濃度、温度及び超高分子量ポリエチレンの分子量等によるが通常は3以上、好ましくは6以上、さらに好ましくは6~200倍である。ドラフト比が3未満では十分に均一で高配向の予備延伸配向物、換言すれば

一旦溶液を冷却して結晶化させても、再度均一な溶液にする場合には直ちに超高分子量ポリエチレン(A)と溶剤(B)との混合系を加熱するだけでよいという利点に加えて、汎用のポリエチレン溶液と比べて、超高分子量ポリエチレンの濃厚溶液は粘度が極端に低くないので、溶液の輸送が通常のスクリー押出機等でも充分行い得るという利点もある。

従つて、かかる濃厚溶液を用いる本発明の第1工程では、該溶液をスクリー押出機等に供給してダイより押出すことにより未延伸物を得ることができる。超高分子量ポリエチレン溶液をダイより押出す際の温度は超高分子量ポリエチレン(A)と溶剤(B)とを含む上記濃厚溶液が溶液状態を維持し且つ溶剤(B)の沸点未満の温度であればとくに限定はされない。好ましくは溶剤(B)の種類にもよるが、140℃ないし250℃の範囲内であり、さらに好ましくは150℃ないし220℃の範囲内である。溶液状態を維持し得ない温度では、次の工程(2)でドラフトを付しても肌荒れ、メルト

次の延伸工程により高弾性率・高引張強度の延伸成形物を与えることのできる予備延伸配向物を製造することができない。

又、ドラフト比の上限はとくに限定されないが混合物の濃度、操作条件によつて、上限は自ずと制限される。

本発明における上記工程(2)では、該引取り中にあるいは該引取り後に、該押出物を冷却することでも実施される。冷却は空冷、水冷のいずれの方法でも良い。引取り中に冷却も合せて実施する場合に、水冷を利用するのであれば、ダイと水面との距離すなわち、エアーギャップがあまりに近いとドラフトがかからないまま超高分子量ポリエチレン(A)が結晶化するので、通常は20cm以上のエアーギャップをとるのが望ましい。また引取りを一旦行つたのち、次いで冷却する場合には、引取り後あまり長時間経過する前に冷却を実施するのが望ましい。冷却温度は超高分子量ポリエチレン(A)が結晶化する温度以下であればとくに限定はされないが、通常0ないし80℃の範囲の温度が

望ましい。

かくして、上記工程(1)および(2)を実施することによつて、下記(A)、(B)および(C)：

(A) デカリン中135℃における極限粘度が少くとも5 dL/gである超高分子量ポリエチレンからなり、

(B) X線回折により求めた配向度が少くとも0.8であり、そして

(C) 配向度が約0.97のその延伸物が80℃の昇温気温度において、荷重負荷時から1000秒後において2%以下の伸びしか示さないクリープ特性を示す、ここで該負荷荷重は、23℃における100%/minの歪速度での破断荷重の20%に相当する荷重である、

ことを特徴とする本発明の超高分子量ポリエチレンの予備延伸配向成形物が形成される。

上記予備延伸配向成形物は、本発明方法の上記(2)の工程において、超高分子量ポリエチレンの濃厚溶液に所定のドラフトをかけることによつて初めて製造することができ、そして少なくとも3倍、

本発明の上記予備延伸配向物は、前述した従来技術におけるゲル繊維、キセロゲルに製造上相当する中間体であるが、これらのゲル繊維やキセロゲルと下記の点の少くとも1つで相違していると信じられる。

- (1) ドラフトを適用せずに結晶化した押出物は200 Å以上の長周期構造を持つていることがX線小角散乱観察で確認できること。
 - (2) ドラフトを適用せずに結晶化した押出物にはラメラ状の有孔性構造が確認できること。
 - (3) 本発明の予備延伸配向物の超高分子量ポリエチレンの密度はドラフトを適用せずに結晶化した押出物の超高分子量ポリエチレンの密度と比較して0.005 g/cm³以上、好ましくは0.01 g/cm³以上高い密度を有すること。
 - (4) X線小角散乱観察で得られる本発明の予備延伸配向物の長周期の散乱強度はドラフトを適用せずに結晶化した押出物の散乱強度と比較して著しく小さいこと。
- 勿論本発明の予備延伸配向物は前述のキセロゲ

好ましくは5ないし20倍に延伸することにより高弾性、高引張強度の超高分子量ポリエチレン延伸成形物を与えることができる。

本発明の予備延伸配向成形物はX線回折により求めた配向度が好ましくは少くとも0.85を示す。

本発明におけるX線回折法による配向度の測定は、半価幅H'による方法で行うことができ、次式で定義することができる。

$$\text{配向度 } F = \frac{90^\circ - H' / 2}{90^\circ}$$

この方法は呉祐吉、久保輝一郎：工業化学雑誌、39巻、929頁(1939)に詳しく記述されているが、赤道線上最強のパラトロップ面のデバイ環に沿つての強度分布曲線の半価幅を用いるもので実用上広く行われている方法である。

また、本発明の上記予備延伸配向成形物には、通常電子顕微鏡写真において、ラメラ状の有孔性構造を実質的に観察できない。ラメラ状の有孔性構造は、電子顕微鏡下3000倍程度の拡大倍率で、その有無を容易に確認することができる。

ルとは異なり高度に配向しており、又、前述のゲル繊維とも異なり、上記のとおり電子顕微鏡による観察で、ラメラ状の有孔性構造を見ることができない。

また、本発明の予備延伸配向物は、上記製造法から明らかとなり、示差熱分析法で求めた融点が40°~120℃であるパラフィンワックスを実質的に含有しない。また、それによつて、上記の如く優れたクリープ特性を示す。

本発明の延伸成形物を製造する方法では、上記予備延伸配向成形物を、次いで第3工程において、少くとも3倍の延伸比で延伸する。延伸倍率が3倍未満では超高分子量ポリエチレン(A)の配向結晶化の程度が小さく高弾性、高引張強度の延伸糸が得られない。また延伸成形物に延伸むらが随伴するため、外観を損うことが多い。

延伸時の温度は通常60℃ないし超高分子量ポリエチレン予備配向成形物の融点+30℃未満の範囲内、好ましくは90℃ないし超高分子量ポリエチレン予備配向成形物の融点+20℃の範囲内

である。60℃未満の温度では高倍率の延伸が達成されない場合があり、一方超高分子量ポリエチレン予備配向成形物の融点+30℃を越えると予備配向成形物が軟化し、延伸はされるものの、高弾性率、高引張強度の延伸成形物が得られない虞れがある。

上記延伸時の熱媒は空気、水蒸気、溶媒のいずれを用いても高弾性率、高引張強度の延伸物が得られる。

また、延伸は1段延伸でも2段以上の多段延伸でもよい。

また、延伸の際の最終延伸速度はとくに限定はされないが、生産性から3m/min以上、好ましくは10m/min以上がよい。

本発明の方法により製造される超高分子量ポリエチレンの延伸成形物は、従来の超高分子量ポリエチレンの稀薄溶液から紡糸される延伸成形物と比べてほぼ同等の弾性率、引張強度等を示し、一方配向度においては優れており、0.94以上、好ましくは0.95以上を達成することができ、この

ランク開閉用コード；釣糸；パラシュート；海底石油掘削リグ固定ロープ及び同ロープペンダントロープ；カーテン、ブラインド等のインテリア用紐等あるいはそれらフィラメント等を織成して安全ベルト、帆布、スポーツ用ネット、漁網、農業用ネット等の従来の延伸糸の分野に加えて、軽量の要求されるラケット、ゴルフクラブ、ゲートボール用ステイック、スキー、ストック、弓等のスポーツ用品；釣竿、ヨットのハル、サーフィンボード、ボート等のレジャー用品；コンクリート等の建築材料等の複合材用強化繊維材料、メッセンジャーロープ、テンションメンバーなどの用途に好適である。

本発明に用いる超高分子量ポリエチレン(A)には、耐熱安定剤、耐候安定剤、顔料、染料、無機充填剤通常ポリオレフィンに添加することが出来る添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加しておいてもよい。

以上のとおり、本発明方法によれば、超高分子量ポリエチレン溶液からの紡糸方法においては、

結果耐熱性、熱老化性により優れている。

また本発明の予備延伸配向成形物を用いれば、引張弾性率と引張強度が共に大きくかつクリープ特性の優れた延伸配向物を得ることができる。このような延伸配向物の引張弾性率は、好ましくは20GPa、さらに好ましくは30GPaであり、引張強度は、好ましくは1.0GPa以上、さらに好ましくは1.5GPa以上のものである。

かかる本発明の延伸成形物は、フィラメント状、テープ状、フィルム状等の種々の形状のものを包含し、高弾性率、高引張強度、耐熱性およびポリエチレン本来の特性を活かし、マルチフィラメント、モノフィラメント、テープ等として、各種浮子網、養殖用ロープ、もやい網、錨網等の漁業用ロープ；ハーサー、タグロープ、作業用保護ロープ、ヨット用ロープ、係船用ロープ等の船舶用ロープ；農作業用ロープ、作業用保護ロープ、トラック用荷掛網、シート縁綱、水上スキー用ロープ、テント縁用ロープ等の遊上用ロープ；電気器具用紐、自動車、オートバイ等のブレーキ、空調、ト

従来の極めて低濃度の溶液からしか得られなかつた高弾性率、高引張強度の延伸成形物を、濃厚溶液から容易に得ることができる。そのため、本発明方法では、低濃度溶液を用いる方法のように成形の際に大量の溶剤を回収処理する必要がなく、成形速度も大きくすることのできる利点がある。

また、従来の低濃度ゲル繊維は多数本どりした場合、繊維は糸の送りガイド又はボビンで一緒になつて粘着することがあつたが、本発明の繊維は高配向性であるためそのような欠点はない。さらに、本発明方法では、成形ノズルから押出された押出物をドラフトをかけて引取り、上記の如き優れた性質の繊維を製造しているが、このことは前記のように従来ドラフトの付与は、最終繊維の諸性質に非常に有害であるとされていたことを考慮すれば驚くべきことである。

最後に、本発明方法は、高濃度溶液から出発するため脱溶剤、延伸操作後の形状保持率に優れ、大断面の延伸成形物、例えば大口径のフィラメント、テープ、フィルムの製造に好適である。

次に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明の要旨を越えない限り、それらの実施例に何ら制約されるものではない。

実施例1

<高濃度溶液の調製方法>

極限粘度 $[\eta]$ が 1.7 dl/g の超高分子量ポリエチレンの粉末 20 g とデカリン 92 ml をコンデンサーを装着したセパラブルフラスコに投入後、撹拌下に系の温度を 110°C まで加温し、該温度に保つて超高分子量ポリエチレン粉末の湿潤化を行つた。系内の状態を観察し続けたところ、 110°C で約6分間経過した時点で粥状の粘稠な懸濁液に変化し、湿潤化が終了した。次いで系の温度を 180°C に加熱して撹拌を続けたところ約5分で透明な溶液となり、超高分子量ポリエチレン溶液が得られた。この溶液を一昼夜、 180°C で放置し脱気を行いこれを紡糸用溶液とした。超高分子量ポリエチレンの溶液濃度 $(S\%)$ は以下のようにして決定した。超高分子量ポリエチレン溶液の一部を取り出し室温に放冷し重量 (W_T, g) を測

定した。次いでデカンテーションによりデカリンを除き、乾燥し、その後、乾燥固型物の重量 (W_P, g) を測定し次式より算出した。

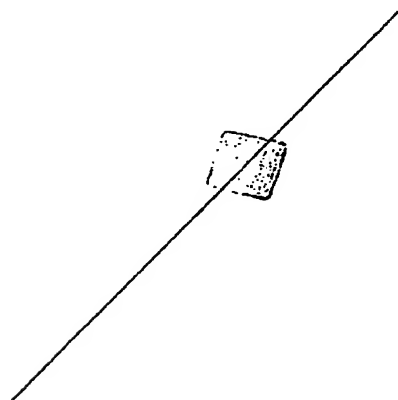
$$S(\%) = \frac{W_P}{W_T} \times 100$$

この例にして測定された先述の溶液中の超高分子量ポリエチレン濃度は 20 重量%であつた。

<紡糸>

前記の方法で調製した超高分子量ポリエチレン溶液を次の条件下で紡糸し、予備延伸配向物を得た。 2 mm のダイを装着したプランジャー型押出機より 180°C の温度で $0.785 \text{ cm}^3/\text{min}$ の割合で超高分子量ポリエチレン溶液を押出した。押出された超高分子量ポリエチレンストランドは約 50 cm のエアーギャップ下で室温下に引き取り次いで水筒内に導びいて完全に結晶化させた。この時、ドラフト比は引き取り速度を変えることによつて第1表に示すように調整された。引き取られた予備延伸配向物を 1 g 当たり 1000°C のヘキササン中に浸漬して室温下に一昼夜放置してデカリ

ンの除去を行つた。次いで、このデカリンを除去した予備延伸配向物を室温にて一晩、減圧下で乾燥を行つた。この乾燥予備延伸配向糸について密度、X線回折による配向度の測定および電子顕微鏡による観察を行つた。結果を第1表に示した。



第1表

Run No	ドラフト比	密度 (g/cm^3)	配向度	ラメラ構造による有孔性
1	—	0.952	0.56	あり
2	2.2	0.955	0.65	あり
3	5.0	0.958	0.75	あり
4	6.8	0.960	0.87	なし
5	14	0.965	0.89	なし
6	25	0.967	0.92	なし
7	50	0.969	0.93	なし
8	68	0.969	0.93	なし

第1表の結果より、Run 3～8ではドラフトの効果により配向度は若しく高く、ドラフト操作のみで従来のポリエチレン延伸物に匹敵する配向度に到達していることが分かる。また密度もドラフトの効果により、従来のポリエチレン延伸物を凌駕する値に達していることが分かる。

Run 2とRun 5の電子顕微鏡写真(3000倍)をそれぞれ図1、図2に示す。図1には明らかにラメラ構造に基づく凹凸が観察され、有孔性構造が示されているが、図2にはこれらが認められず緻密な構造である。

<延伸>

前記の方法で超高分子重ポリエチレン溶液から紡糸された予備延伸配向糸を次の条件で延伸し配向延伸糸を得た。三台のゴデットロールを用いて、n-デカンを熱媒とした延伸槽にて二段延伸を行った。このとき第1延伸槽内温度は110℃、第2延伸槽内温度は130℃であり、槽の有効長さはそれぞれ50cmであつた。延伸に際しては第1ゴデットロールの回転速度を0.5 m/minとして

第3ゴデットロールの回転速度を変更することにより表2に示すそれぞれ延伸比の異なる繊維を得た。又、第2ゴデットロールの回転速度は、安定延伸可能な範囲で適宜選択した。但し、延伸比は第1ゴデットロールと第3ゴデットロールとの回転比より計算して求めた。予備延伸配向物の調製条件(ドラフト比)、各延伸比における引張弾性率および引張強度を表2に、延伸比と弾性率の関係を図3に、及び延伸比と引張強度との関係を図4に示した。尚、弾性率および引張強度はインストロン万能試験機1123型(インストロン社製)を用いて室温(23℃)にて測定した。この時、クランプ間の試料長は250mmで引張速度250 mm/minとした。但し、弾性率は、初期弾性率で接線の傾きを用いて計算した。計算に必要な繊維断面積は、その密度繊維の密度を密度勾配法にて測定し重量とから計算で求めた。



第 2 表

Run 号	ドラフト比	延伸倍率	引張弾性率 GPa	引張強度 GPa
9	2.2	1.02	11.0	1.01
10	2.2	1.20	16.2	1.30
11	2.2	1.38	18.6	1.32
12	2.2	1.70	36.4	1.48
13	2.2	2.30	50.9	1.70
14	2.2	29.0	68.0	1.75
15	5.0	7.4	12.2	1.15
16	5.0	10.1	19.3	1.51
17	5.0	12.4	34.5	1.56
18	5.0	14.3	36.2	1.78
19	5.0	17.7	56.0	2.17
20	5.0	20.0	67.5	2.23
21	2.5	5.6	18.2	1.44
22	2.5	7.3	26.5	1.78
23	2.5	8.2	29.6	1.80
24	2.5	12.8	42.9	2.23
25	2.5	14.9	55.2	2.61
26	2.5	17.2	74.3	3.05
27	5.0	6.8	18.6	1.61
28	5.0	8.1	23.9	1.96
29	5.0	11.0	35.8	2.41
30	5.0	12.9	45.7	2.77
31	5.0	13.5	53.3	3.06

表2、図3及び図4から、ドラフト比が3未満(Run Nos. 9~14)では延伸比の増加とともに高弾性率の延伸糸が得られるが、引張強度は延伸比の増加とともに飽和し、高引張強度の延伸糸が得られないこと、すなわち従来言われているように高紡糸溶液からでは高引張強度の延伸糸が得られないことが確認された。しかしながら、本発明の如くドラフト比を5.0、25、50と増すに従って(Run Nos. 15~31、延伸比の増加とともに弾性率が高くなるのは勿論のこと、とくに引張強度が著しく高くなる、即ち改良されることが分かる。すなわち本発明の方法では高濃度の紡糸溶液を用いても高弾性率、高引張強度の延伸糸を得ることができる。本発明方法は、その意味で従来の方法に比べ極めて生産性が高い方法であると言える。

実施例2

実施例1の方法で最終的に濃度が30重量%となるような超高分子量ポリエチレン(極限粘度 $[\eta]$: 8.20 dL/g)紡糸用溶液を調製し、さ

らに紡糸延伸することにより配向延伸糸を得た。各ドラフト比、各延伸比での弾性率および引張強度を表4に、延伸比と弾性率との関係を図5に、延伸比と引張強度との関係を図6に示した。実施例1、Run Nos. 15~31と同様にドラフト効果により強度が著しく改良されていることが分る。

表 3

Run No	ドラフト 比	延伸倍 率	引張弾性率 GPa	引張強度 GPa
32	2.0	12.0	12.9	0.96
33	2.0	15.0	21.6	1.19
34	2.0	20.0	45.9	1.59
35	2.0	25.2	57.2	1.63
36	2.0	30.2	85.7	1.87
37	5.0	7.4	35.6	2.21
38	5.0	9.7	42.4	2.48
39	5.0	11.7	51.3	2.69
40	5.0	13.8	58.0	2.78

比較例1

＜溶液の調製、紡糸、延伸＞

実施例1と同様の方法で最終的に濃度が4重量%となる様な超高分子量ポリエチレン(極限粘度 $[\eta]$: 17.0 dL/g)紡糸用溶液を調製した。該紡糸用溶液を実施例2の方法で紡糸し、次いで実施例1の方法で延伸し配向延伸糸を得た。尚、ドラフトをかけた予備延伸物は低濃度であるためか、その形状維持能力に劣り、水槽内で収縮が起り、その結果繊維径が周期的に変動し均一とならなかった。各ドラフト比、各延伸比での弾性率および引張強度を表4に、延伸比と弾性率との関係を図7に、延伸比と引張強度との関係を図8に示した。この様な低濃度ではドラフト効果によるさらなる性能向上は望めない即ち弾性率、引張強度に及ぼすドラフトの効果は全くないことが分る。



表 4

Run No	ドラフト 比	延伸倍 率	引張弾性率 GPa	引張強度 GPa
41	2.0	5.7	9.4	0.45
42	2.0	16.8	41.2	1.47
43	2.0	25.8	82.8	2.24
44	2.5	6.6	20.0	0.75
45	2.5	17.0	54.4	1.80
46	2.5	21.0	62.0	2.22

比較例2

実施例1と同様の方法で最終的に濃度が30重量%となる様なポリエチレン(極限粘度 $[\eta]$: 2.5 dL/g)紡糸用溶液を調製し、該紡糸用溶液にて紡糸し次いで延伸を行い、配向延伸糸を得た。各ドラフト比、各延伸比での弾性率および引張強度を表5に、延伸比と弾性率との関係を図9に、延伸比と引張強度との関係を図10に示した。このように低い極限粘度のポリエチレンでは、ド

ラフトによる弾性率及び引張強度の改変効果は認められないことが分かる。

表 5

Run No	ドラフト 比	延伸倍 率	引張弾性率 GPa	引張強度 GPa
47	2.0	10.6	4.7	0.43
48	2.0	15.1	10.9	0.82
49	2.0	19.5	17.0	0.98
50	2.0	24.0	21.7	1.08
51	2.0	37.6	43.4	1.18
52	2.0	41.2	52.8	1.18
53	2.0	45.9	60.6	1.28
54	2.5	10.3	4.6	0.34
55	2.5	15.0	7.6	0.73
56	2.5	24.0	23.9	1.02
57	2.5	29.4	31.6	1.15
58	2.5	34.8	46.0	1.26
59	2.5	39.4	61.6	1.36

範囲で適宜選択した。そして延伸比は第一ゴデットロールと第四ゴデットロールとの回転比より計算して求めた。表6に各延伸比における引張弾性率および引張強度を示した。

表 6

Run No	延伸倍率	引張弾性率 GPa	引張強度 GPa
60	17.5	53.0	2.16
61	18.5	63.0	2.23
62	21.0	68.0	2.31

実施例4

前述の実施例にて調製した試料の中から代表的な物性を持つ試料：Run No 37 (引張弾性率 35.6 GPa、引張強度 2.21 GPa、^{配向度 0.97}) 及び Run No 38 (引張弾性率 42.4 GPa、引張強度 2.48 GPa、配向度 0.98) についてクリープ特性を調べた。装置の要略を図11に示した。試料1の両端は平行締めグリップ4 (重量 5g) にて固定した。上端は

実施例3

極限粘度 $[\eta]$ が 7.42 dl/g の超高分子量ポリエチレンを用いて実施例1と同様の方法で紡糸溶液を調製したところ、超高分子量ポリエチレン濃度は 54.5 重量%であつた。この溶液より 25 mmφ の押出機付紡糸機にて予備延伸配向物を調製した。この時紡糸ノズルは 2 mmφ、成形温度は 180℃であり、ドラフト比は 58.1であつた。

上記予備配向物を次の条件で延伸した。四台のゴデットロールを用いてn-デカンを熱媒とした延伸槽で二段、引き続き、トリエチレングリコールを熱媒とした延伸槽にて一段、計三段の延伸を行つた。この時第一延伸槽内温度は 120℃、第二延伸槽内温度は 130℃、そして第三延伸槽内温度は 137℃であり、槽の有効長さはそれぞれ 50 cmであつた。延伸に際しては第1ゴデットロールの回転速度を 0.5 m/min として固定し第四ゴデットロールの回転速度を変更することによりそれぞれ延伸比の異なる繊維を得た。又、第二、第三ゴデットロールの回転速度は安定延伸可能な

グリップを介して固定し、下端は同様にグリップを介して測定時荷重5と接続した。試料をガラス製二重管3の中に通した。試料の雰囲気温度はガラス製二重管の入口7と出口6とを通つて循環するシリコンオイルにて 80℃に制御した。試料の伸びは試料に付けた上下二カ所の標線2 (標線間距離約 10 cm) の位置をカセットメーターでガラス越しに観察し、その相対位置からグリップの影響を除去することにより求めた。

室温 (23℃) における破断応力の Run No 37 の試料においては 22.6% 荷重を又、Run No 38 の試料においては 20.2% 荷重をかけての測定結果をそれぞれ表7、表8に示した。この荷重は、試料単位断面積あたりの荷重に換算すると 500 MPa である。この測定結果は、熱応力ひずみ測定装置 (セイコー電子工業製 SS-10 型) を用いて試料の長さ 10 mm で行つた測定の結果とはほぼ一致した。

表 7 (Run 37)

時間 (秒)	伸び (%)
30	0.88
60	1.32
120	1.56
300	1.66
660	1.76
1200	1.78

表 8 (Run 38)

時間 (秒)	伸び (%)
40	0.84
120	1.00
480	1.24
1020	1.56

図 3、図 5、図 7 及び図 9 は延伸系の延伸比と弾性率との関係、及び図 4、図 6、図 8 及び図 10 は延伸系の延伸比と引張強度との関係を表わす。第 11 図はクリープ特性測定装置の概略図である。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁護士 小田島 平 吉

ほか 1 名

4. 図面の簡単な説明

図 1 及び図 2 は予備延伸系の電子顕微鏡写真、

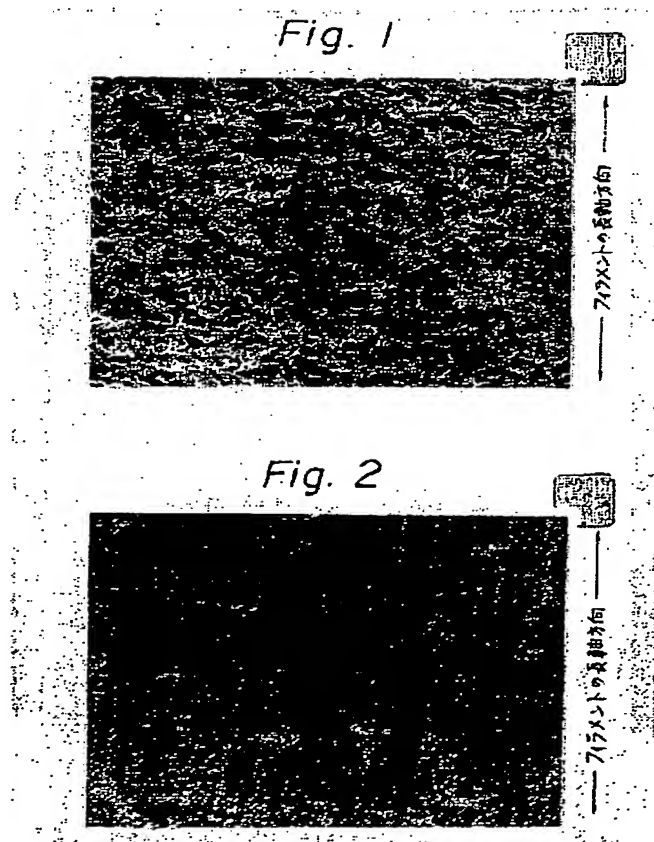


Fig. 3

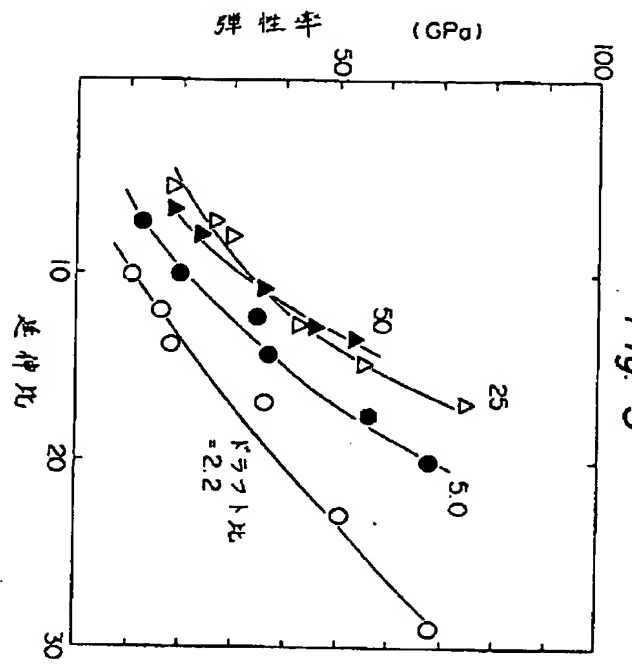


Fig. 4

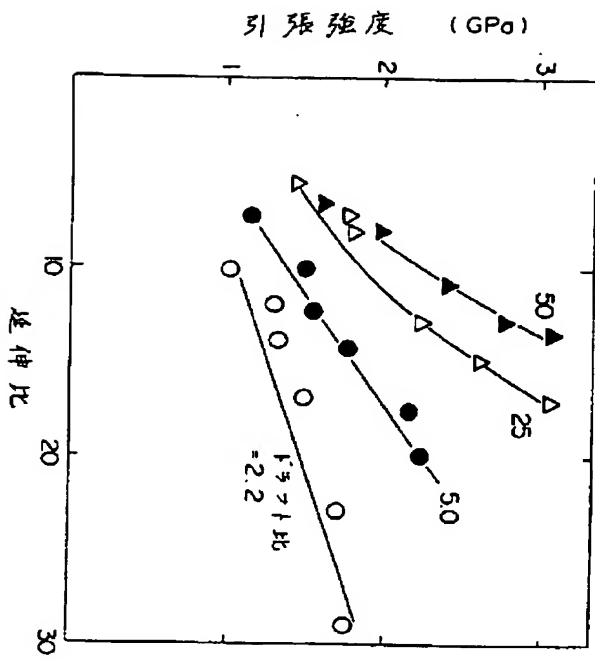


Fig. 5

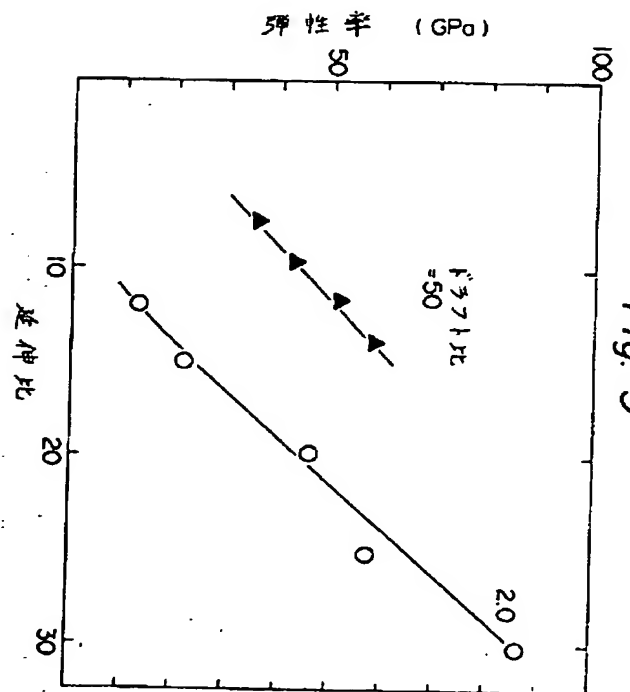


Fig. 6

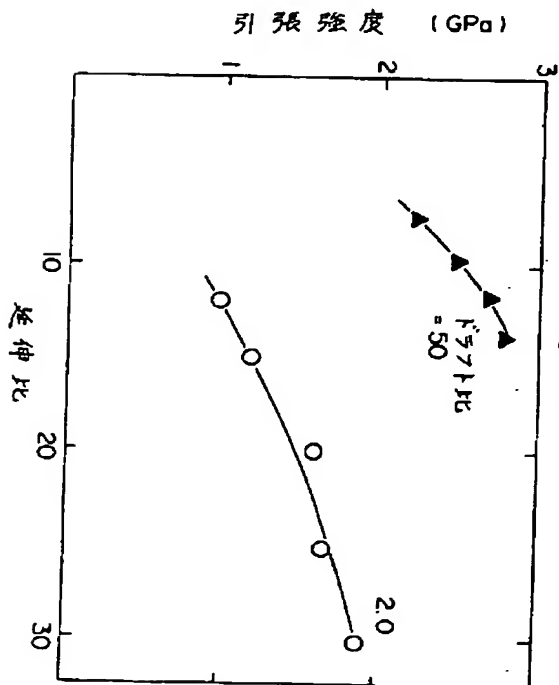


Fig. 7

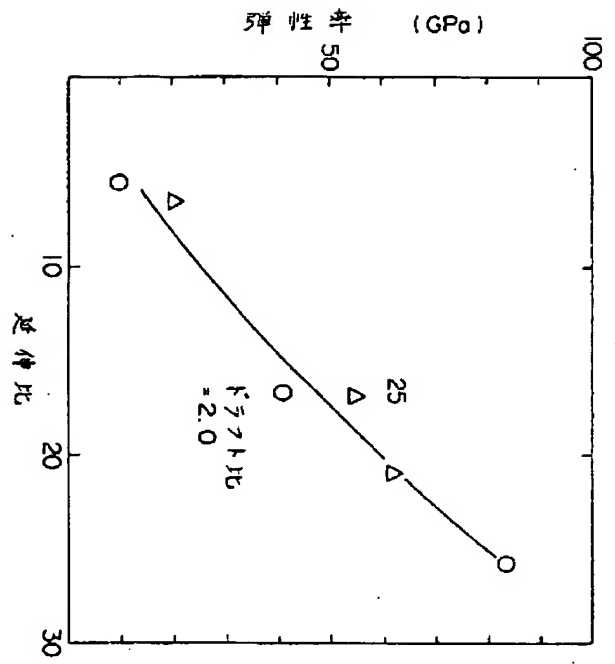


Fig. 8

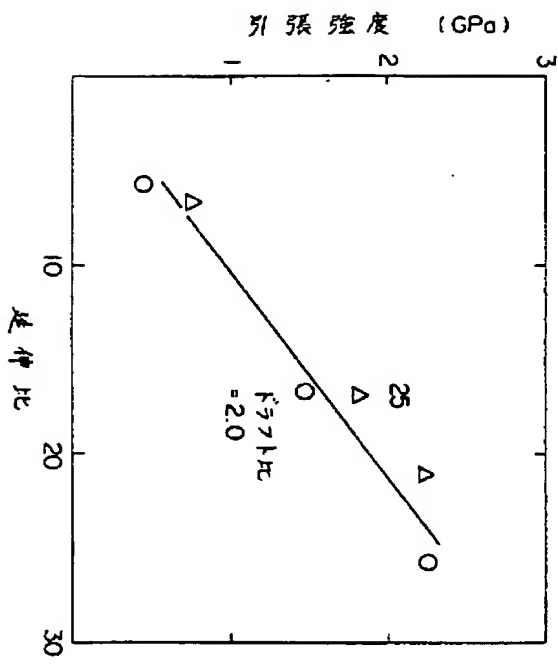


Fig. 9

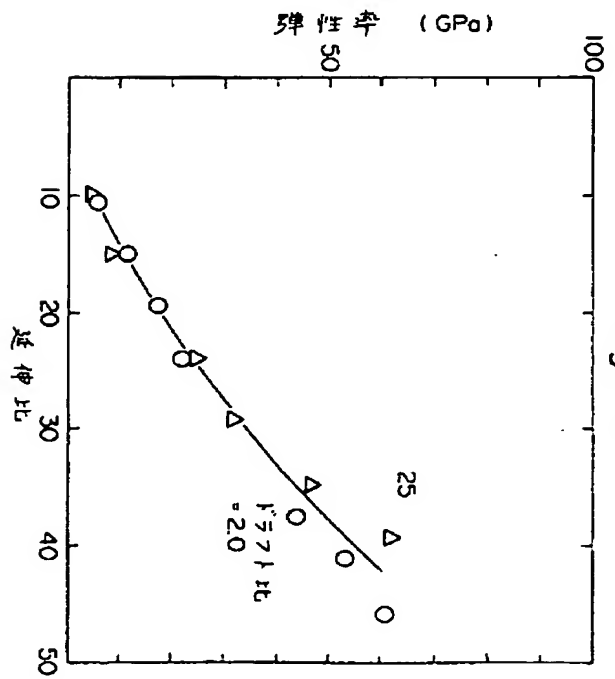


Fig. 10

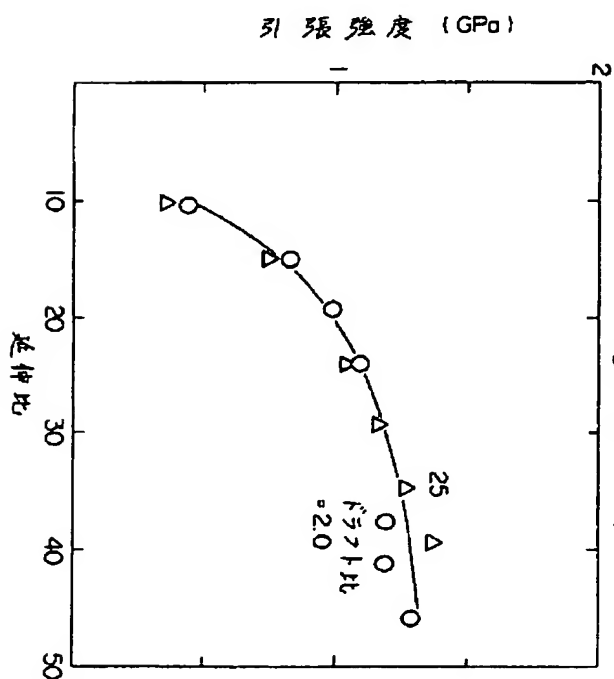
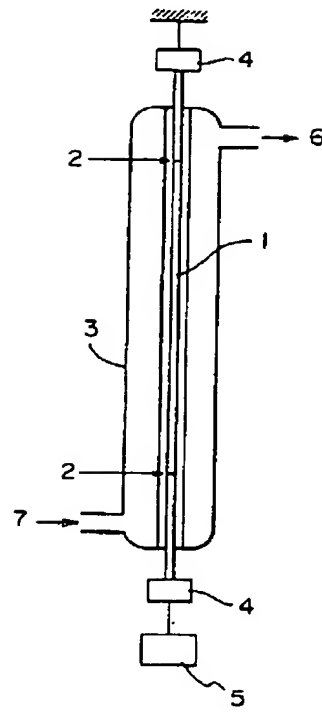


Fig. 11



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第5区分
【発行日】平成6年(1994)1月25日

【公開番号】特開昭62-257414
【公開日】昭和62年(1987)11月10日
【年通号数】公開特許公報62-2575
【出願番号】特願昭61-99358
【国際特許分類第5版】

D01F	6/04	A 7199-3B
B29C	55/00	7258-4F
	55/30	7258-4F

手続補正書

平成5年4月28日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第99358号

2. 発明の名称

超高分子量ポリエチレンの高配向成形物およびその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (588)三井石油化学工業株式会社

4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自動車会館
氏名(6078)弁理士 小田島 平 吉
電話 3585-2256



5. 補正命令の日付 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 本願明細書第2頁第7行および第3頁第6行の「comprise」を、それぞれ「構成」に訂正する。

(2) 同第5頁第17行の「よつが成形」を『よって成形』に訂正する。

(3) 同第6頁第12行の「3.5~13.6 g / d e」を「3.5~13.6 g / d」に訂正する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.